



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 27 195 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 D 53/94**  
F 02 D 41/30  
F 01 N 9/00

⑳ Aktenzeichen: 198 27 195.6  
㉔ Anmeldetag: 18. 6. 98  
㉕ Offenlegungstag: 23. 12. 99

19270 U.S. PTO  
10/767395



**DE 198 27 195 A 1**

⑦① Anmelder:  
Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE

⑦② Erfinder:  
Pott, Ekkehard, 38518 Gifhorn, DE

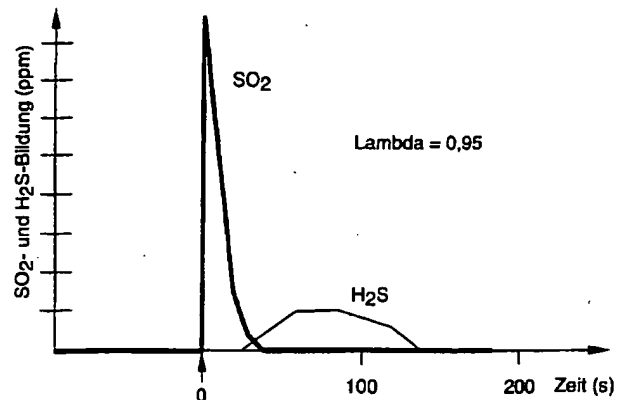
⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE 197 44 579 A1  
DE 197 31 624 A1  
DE 44 31 558 A1  
US 57 58 493

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur De-Sulfatierung eines NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer mager betriebenen Brennkraftmaschine nachgeschalteten NO<sub>x</sub>-Speichers oder NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators beschrieben, bei dem die Brennkraftmaschine nach Einstellung einer vorbestimmten De-Sulfatierungstemperatur in mehreren Fett-Mager-Zyklen betrieben wird. Im fetten Bereich dieser Zyklen erfolgt eine Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als 0,985, wobei Werte im Bereich von etwa 0,95 bevorzugt werden, da hierdurch die Emission des eingelagerten Schwefels in Form von Schwefeldioxid merklich beschleunigt wird, während die aufgrund der auftretenden Geruchsbelästigung unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung erst zeitlich verzögert eingesetzt und insgesamt deutlich langsamer abläuft. Die Dauer der Absenkung wird hierbei so kurz gewählt, daß keine spürbare Emission von Schwefelwasserstoff mehr feststellbar ist, während durch die zyklische Betriebsweise eine im wesentlichen vollständige De-Sulfatierung des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators gewährleistet ist. Die Fett- und Magerzeiten der Zyklen betragen vorzugsweise 2-10 s bzw. 2-6 s, so daß sich merklich kürzere Regenerationszeiten als bei herkömmlichen Verfahren mit höheren Lambda-Werten ergeben, was letztlich wiederum mit einer entsprechenden Verbrauchsminderung verbunden ist.



**DE 198 27 195 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer Brennkraftmaschine nachgeschalteten  $\text{NO}_x$ -Speichers oder  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

$\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren dienen zur Speicherung von  $\text{NO}_x$  bei magerbetriebenen Brennkraftmaschinen. Bei Verwendung von schwefelhaltigen Kraftstoffen der heute üblichen Art werden an den katalytisch wirksamen Oberflächen jedoch stets auch stabile Sulfate gebildet, die zu einer schleichenden Vergiftung des Katalysators führen und dessen  $\text{NO}_x$ -Einlagerungsfähigkeit allmählich verringern. Im Unterschied zu einer Bleivergiftung bei 3-Wege-Katalysatoren ist eine solche Sulfatvergiftung eines  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators jedoch vollständig oder zumindest überwiegend reversibel, sofern hinreichend hohe Katalysatortemperaturen von mehr als etwa  $550^\circ\text{C}$  und ein hinreichend hohes Schadstoffangebot bei geringem Restsauerstoffgehalt vorliegen.

Bei  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren wird daher in der Praxis durch Einstellung einer geeigneten Temperatur und Absenkung des Sauerstoffgehaltes, d. h. Verringerung des Lambda-Wertes, in periodischen Abständen eine Entschwefelung oder De-Sulfatierung durchgeführt. Der LambdaWert liegt hierbei üblicherweise unter 1,05 und vorzugsweise sogar unter 1, d. h. im fetten Betriebsbereich der Brennkraftmaschine, da eine De-Sulfatierung bei höheren Lambda-Werten mit einer zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen würde, was mit unerwünscht hohen De-Sulfatierungszeiten verbunden wäre.

Bei einer De-Sulfatierung von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren wird der eingelagerte Schwefel im wesentlichen in Form von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  freigesetzt, wobei in geringen Mengen auch noch weitere schwefelhaltige Moleküle gebildet werden. Mit fetterem Abgas, d. h. mit Absinken des Lambda-Wertes, wird zu nehmend weniger  $\text{SO}_2$  und mehr  $\text{H}_2\text{S}$  erzeugt, dessen Bildung wegen der auftretenden Geruchsbelästigung jedoch unerwünscht ist. Zur Vermeidung einer solchen Geruchsbelästigung erfolgt die De-Sulfatierung von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren im Stand der Technik bei Lambda-Werten von mehr als etwa 0,98, da das  $\text{H}_2\text{S}$  dann nur noch in vernachlässigbar geringen Mengen gebildet wird. Dieser Vorteil ist allerdings mit nach wie vor noch recht langen De-Sulfatierungszeiten und damit wiederum mit einem entsprechend hohen Verbrauch verbunden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Schaffung eines Verfahrens, das bei Unterdrückung der unerwünschten Nebenproduktbildung die De-Sulfatierung eines  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators in möglichst kurzer Zeit ermöglicht.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 dadurch gelöst, daß die Brennkraftmaschine bei der De-Sulfatierung in Form mehrerer Fett-Mager-Zyklen mit einer zyklischen Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als 0,98 betrieben wird. Um eine Geruchsbelästigung durch Schwefelwasserstoff zu vermeiden, wird die Absenkungsdauer hierbei so kurz gewählt, daß möglichst keine spürbare Emission von Schwefelwasserstoff feststellbar ist.

Diese erfindungsgemäße Lehre beruht auf der Erkenntnis, daß der im Katalysator eingelagerte Schwefel bei einer Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als etwa 0,98 zunächst beschleunigt in Form eines charakteristischen  $\text{SO}_2$ -Emissionspeaks freigesetzt wird, während die Schwefelwasserstoffbildung erst mit einer gewissen Zeitverzögerung einsetzt, insgesamt deutlich langsamer abläuft und sich über einen längeren Zeitraum erstreckt als die  $\text{SO}_2$ -Bildung.

Bei der De-Sulfatierung eines vergifteten  $\text{NO}_x$ -Speicher-

katalysators wird daher nach Einstellung einer vorbestimmten De-Sulfatierungstemperatur zunächst ein Großteil des eingelagerten Schwefels durch Einstellung eines Lambda-Wertes von weniger als 0,98 freigesetzt, wobei die unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung durch rechtzeitige Rückkehr in den mageren Betriebsbereich gezielt verhindert wird. Nach Beendigung eines solchen Fett-Mager-Zyklus erfolgen dann ein oder mehrere weitere Zyklen, um auch den restlichen Schwefel freizusetzen und um den Katalysator bis zu dem gewünschten Entschwefelungsgrad zu regenerieren.

Durch dieses erfindungsgemäße Verfahren läßt sich nicht nur die Bildung unerwünschter Nebenprodukte und hierbei insbesondere die Schwefelwasserstoffbildung wirksam unterdrücken, sondern es ergeben sich trotz Verwendung mehrerer Regenerationszyklen auch wesentlich kürzere Regenerationszeiten als nach dem Stand der Technik, da die einzelnen Zyklen auf Grund der starken Beschleunigung der  $\text{SO}_2$ -Bildung mit abnehmendem Lambda-Wert entsprechend kurz ausfallen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erweisen sich Lambda-Werte zwischen 0,88 und 0,985 als besonders vorteilhaft. Hierbei ist insbesondere der Bereich zwischen 0,93 und 0,96 zu bevorzugen, wobei sich wiederum Werte zwischen 0,945 und 0,955 als besonders geeignet erweisen.

Die Absenkungsdauer beträgt hierbei vorzugsweise zwischen 0,5 und 30 s, wobei sich der Bereich zwischen 1 und 20 s und hierbei insbesondere wiederum der Bereich zwischen 2 und 10 s als besonders vorteilhaft erweist.

Die zu diesen Absenkungsdauern oder Fettzeiten gehörenden Magerzeiten der Fett-Mager-Zyklen liegen vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 s, wobei sich der Bereich zwischen 2 und 6 s als besonders geeignet erweist.

Die Auswahl der optimalen Verfahrensparameter, wie z. B. die Fett- und Magerzeiten, die Anzahl an Fett-Mager-Zyklen und der hierbei jeweils verwendete Lambda-Wert, richtet sich im wesentlichen nach den jeweils verwendeten Edelmetall- und Speichersubstanzen, der  $\text{O}_2$ -Speicherfähigkeit der Washcoats, dem Katalysatorvolumen, der Raumgeschwindigkeit, der Abgaszusammensetzung im Fetten und Mageren, der gespeicherten Schwefelmasse, der örtlichen Verteilung des gespeicherten Schwefels und der Temperatur des Speicherkatalysators. Im Hinblick auf eine Optimierung des Verfahrens kann es sich hierbei als vorteilhaft erweisen, wenn die Fett- und Magerzeiten und/oder der Lambda-Wert in den einzelnen Fett-Mager-Zyklen unterschiedlich gewählt wird.

Weitere Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich nicht nur aus den zugehörigen Ansprüchen – für sich und/oder in Kombination – sondern auch aus der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels in Verbindung mit den zugehörigen Zeichnungen. In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 die  $\text{SO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung bei der De-Sulfatierung eines  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators als Funktion der Zeit für  $\lambda = 0,98$  und

Fig. 2 eine zu Fig. 1 entsprechende Darstellung für  $\lambda = 0,95$ .

Die De-Sulfatierung eines  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators ist durch das Auftreten eines ausgeprägten charakteristischen  $\text{SO}_2$ -Emissionspeaks gekennzeichnet. Zu Beginn der De-Sulfatierung, d. h. zum Zeitpunkt  $t = 0$ , ist zunächst ein sehr starker nahezu sprunghafter Anstieg der  $\text{SO}_2$ -Bildung zu beobachten. Bereits nach kurzer Zeit wird ein scharf ausgeprägtes Maximum erreicht, nach dessen Durchlaufen die  $\text{SO}_2$ -Bildung zunächst rasch wieder abnimmt, um sich dann allmählich dem Wert 0 zu nähern, der bei dem in Fig. 1 dargestellten Fall einer De-Sulfatierung bei  $\lambda = 0,98$  nach etwa

110 s erreicht wird. Wie zu erkennen ist, wird praktisch der gesamte im Katalysator gespeicherte Schwefel in Form von Schwefeldioxid emittiert. Eine Schwefelwasserstoffbildung ist praktisch nicht feststellbar, so daß bei einer Regeneration des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators keine entsprechende Geruchsbelastung zu befürchten ist.

Bei einer solchen Regeneration wird daher der Lambda-Wert nach Einstellung einer bestimmten De-Sulfatierungstemperatur von mehr als  $550^\circ\text{C}$  aus dem mageren Betriebsbereich der Brennkraftmaschine einfach auf den angegebenen Wert von 0,98 abgesenkt und dann so lange bei diesem Wert belassen, bis das gewünschte Ausmaß an De-Sulfatierung, d. h. üblicherweise eine nahezu vollständige Entschwefelung, erreicht ist. Bei dieser aus dem Stand der Technik bekannten Vorgehensweise ist je nach gewünschtem De-Sulfatierungsgrad in der Praxis jedoch ein recht langer Zeitaufwand von  $\geq 100$  s erforderlich. Nach erfolgter Regeneration des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators werden einfach durch Erhöhung des Lambda-Wertes wieder die ursprünglichen Betriebsbedingungen im mageren Betriebsbereich der Brennkraftmaschine eingestellt bis der Katalysator durch den im Kraftstoff enthaltenen Schwefel erneut vergiftet und zur Aufrechterhaltung einer ordnungsgemäßen Funktionsweise eine erneute Regeneration erforderlich ist.

Diese herkömmliche De-Sulfatierung eines durch Schwefel vergifteten  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators läßt sich, wie nachfolgend beschrieben wird, durch das erfindungsgemäße Verfahren bei gleichzeitiger Unterdrückung der unerwünschten Nebenproduktbildung merklich beschleunigen, was letztendlich wiederum mit einer entsprechenden Verbrauchsminderung verbunden ist.

Wie in Fig. 2 zu erkennen ist, führt eine weitere Absenkung des Lambda-Wertes auf beispielsweise 0,95 nämlich zu einer merklichen Beschleunigung der  $\text{SO}_2$ -Bildung, die sich in Form eines scharfen  $\text{SO}_2$ -Emissionspeaks bemerkbar macht, der im Vergleich zu dem in Fig. 1 dargestellten Emissionspeak für  $\lambda = 0,98$  durch einen steileren Anstieg, ein höheres Maximum und einen wesentlich rascheren Abfall gekennzeichnet ist. Die  $\text{SO}_2$ -Bildung ist hierbei noch etwa 30 s praktisch bereits abgeschlossen, während hierfür bei  $\lambda = 0,98$  etwa 110 s erforderlich sind. Andererseits jedoch setzt kurz vor Beendigung der  $\text{SO}_2$ -Bildung, im Unterschied zu Fig. 1, eine spürbare Schwefelwasserstoffbildung ein, die jedoch insgesamt deutlich langsamer abläuft als die  $\text{SO}_2$ -Bildung und sich auch nach deren Beendigung noch über einen längeren Zeitraum erstreckt.

Der im Katalysator eingelagerte Schwefel wird bei einem Lambda-Wert von 0,95 somit nicht nur, wie bei  $\lambda = 0,98$ , in Form von Schwefeldioxid emittiert sondern in einem beachtlichen Anteil auch in Form von Schwefelwasserstoff, der bei einer Regeneration des vergifteten Katalysators nach dem oben erwähnten herkömmlichen De-Sulfatierungsverfahren mit einem Betreiben der Brennkraftmaschine im fetten Bereich bis zum Erreichen eines gewünschten Entschwefelungsgrades zu einer inakzeptablen Geruchsbelastung führen würde.

Zur Vermeidung einer solchen Geruchsbelastung wird daher der Lambda-Wert nach Einstellung einer vorbestimmten De-Sulfatierungstemperatur erfindungsgemäß nur für etwa 1–20 s, vorzugsweise jedoch für 2–10 s, auf 0,95 abgesenkt, da dann die  $\text{SO}_2$ -Emission zwar bereits weitgehend abgeschlossen, die Schwefelwasserstoffbildung hingegen noch nicht begonnen hat. Anschließend wird die Brennkraftmaschine zur Unterdrückung der Schwefelwasserstoffemission für etwa 0,5–10 s, vorzugsweise jedoch für 2–6 s, wieder im mageren Bereich betrieben, bevor der Lambda-Wert wiederum für 2–10 s auf 0,95 abgesenkt wird, um auch den nach dem ersten Absenken des Lambda-Wertes im Ka-

talysator noch verbleibenden restlichen Schwefel in Form von Schwefeldioxid freizusetzen und den Katalysator damit nahezu vollständig zu regenerieren. Nach erfolgter De-Sulfatierung oder Regeneration des Katalysators wird der Lambda-Wert schließlich wieder auf seinen Ausgangswert erhöht und die Brennkraftmaschine bis zur nächsten Entschwefelung wieder im mageren Bereich betrieben.

Aufgrund der starken Beschleunigung der  $\text{SO}_2$ -Bildung mit absinkendem Lambda-Wert ermöglicht das erfindungsgemäße De-Sulfatierungsverfahren trotz Verwendung zumindest zweier Fett-Mager-Zyklen im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren bei gleichzeitiger wirkungsvoller Unterdrückung der unerwünschten Nebenproduktbildung im Endeffekt wesentlich kürzere De-Sulfatierungszeiten bis zum Erreichen eines gewünschten Entschwefelungsgrades, was andererseits wiederum mit einer entsprechenden Verbrauchsminderung verbunden ist. Im Praxisbetrieb, bei Schwefeldurchsätzen von 2 bis 50 g Schwefel zwischen zwei Entschwefelungen, wird eine Anzahl von 5 bis 50 üblicherweise von 10 bis 20 Fett-Mager-Zyklen, zur Entschwefelung erforderlich sein. Ziel ist den Anteil der  $\text{H}_2\text{S}$ -Emission an der gesamten Schwefelemission von ca. 70% bei  $\lambda = 0,95_{\text{const}}$  bzw. 50% bei  $\lambda = 0,98_{\text{const}}$  auf  $< 10\%$  und idealerweise auf  $< 2\%$  abzusenken.

Der zur De-Sulfatierung eines vorgegebenen vergifteten  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators verwendete Lambda-Wert, die Dauer der jeweiligen Fett- und Magerzeiten und die zur Erreichung eines gewünschten Entschwefelungsgrades erforderliche Anzahl an Fett-Mager-Zyklen richtet sich hierbei, wie bereits erwähnt wurde, nach den verwendeten Edelmetall- und Speichersubstanzen, der  $\text{O}_2$ -Speicherkapazität des Washcoats, dem Katalysatorvolumen, der Raumgeschwindigkeit, der Abgaszusammensetzung im Fetten und Mageren, der gespeicherten Schwefelmasse, der örtlichen Verteilung des gespeicherten Schwefels und der Speicherkattemperatur. Zum Erreichen eines optimalen Regenerationsverhaltens können die Fett- und Magerzeiten der einzelnen Zyklen hierbei je nach Bedarf auch unterschiedlich lang gewählt werden, wobei zusätzlich in den einzelnen Zyklen auch unterschiedliche Lambda-Werte eingestellt werden können.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer mager betriebenen Brennkraftmaschine nachgeschalteten  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators durch Einstellung einer vorbestimmten De-Sulfatierungstemperatur, intermittierendes Betreiben der Brennkraftmaschine im fetten Bereich und Rückkehr zu normalen Betriebsbedingungen nach erfolgter De-Sulfatierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß das intermittierende Betreiben der Brennkraftmaschine im fetten Bereich in Form mehrerer Fett-Mager-Zyklen mit einer zyklischen Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als 0,985 erfolgt, wobei die Absenkungsdauer jeweils so kurz gewählt wird, daß die Emission von Schwefelwasserstoff gering ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lambda-Wert zwischen 0,88 und 0,985 eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lambda-Wert zwischen 0,93 und 0,97 eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lambda-Wert zwischen 0,945 und 0,955 eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absenkungs-

dauer 0,5–30 s beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Absenkungsdauer 1–20 s beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß die Absenkungsdauer 2–10 s beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Magerzeiten der Fett-Mager-Zyklen 0,5–10 s betragen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Magerzeiten der Fett-Mager-Zyklen 2–6 s betragen.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fett- und Magerzeiten und/oder der Lambda-Wert in den einzelnen Fett-Mager-Zyklen unterschiedlich gewählt werden.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

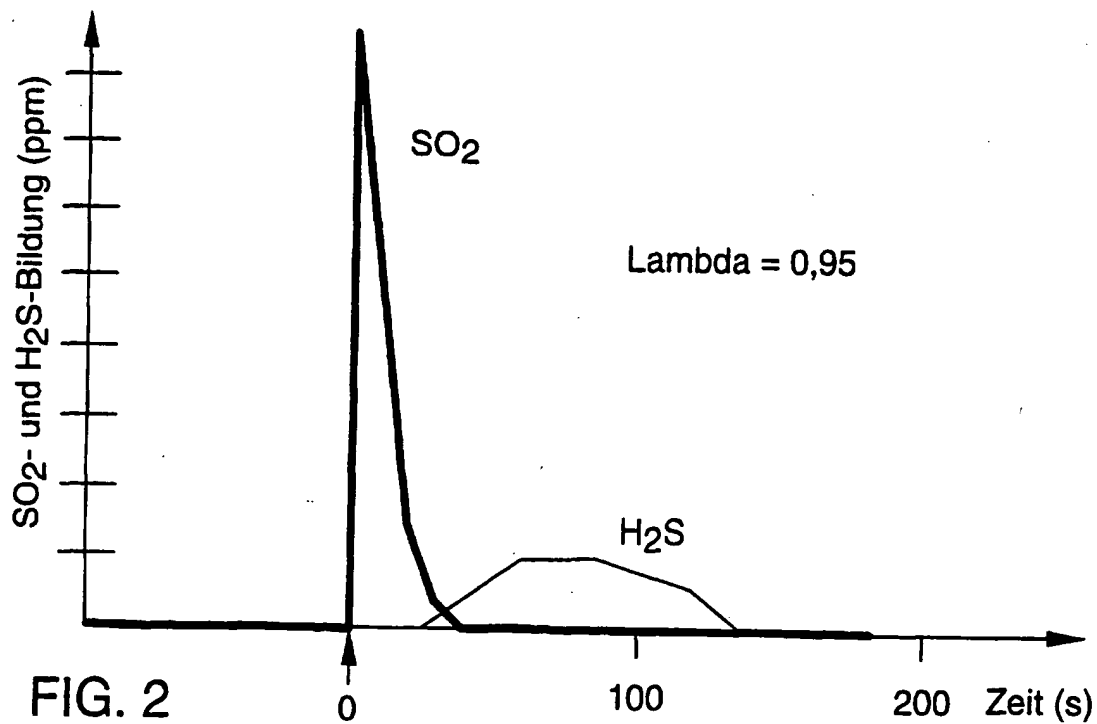
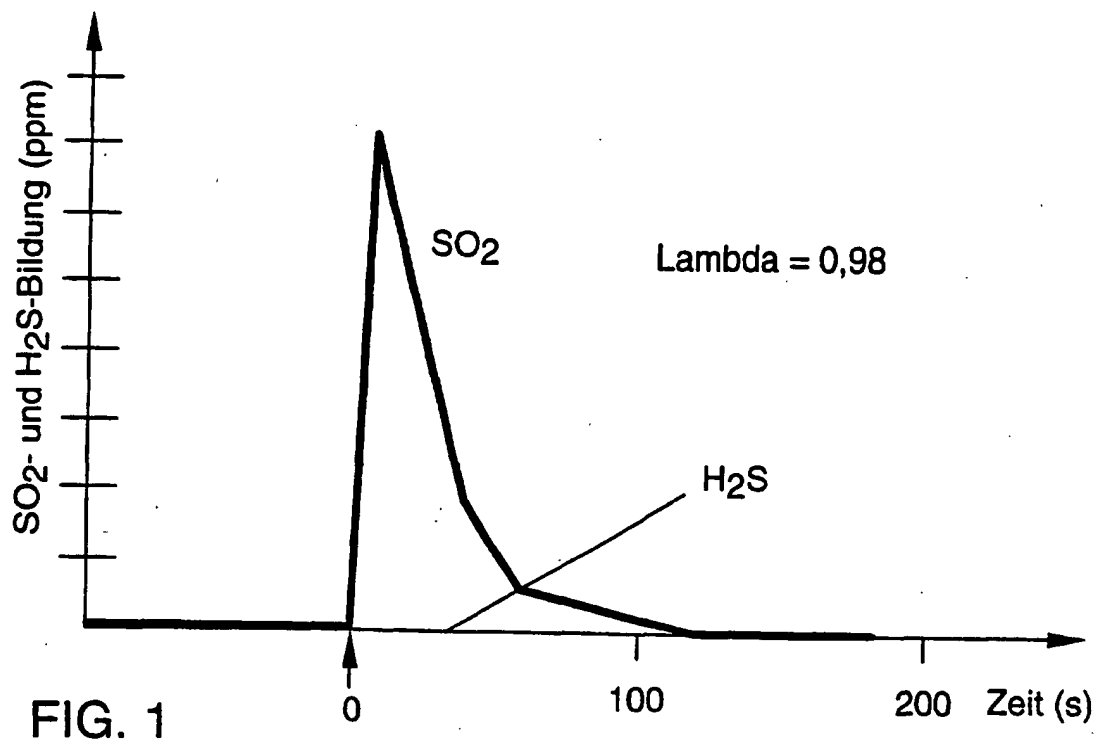
50

55

60

65

- Leerseite -



**METHOD FOR THE DESULPHATIZATION OF AN  
N0x STORAGE CATALYST**

A method is proposed for the desulphatization of an N0x storage or an N0x storage catalyst mounted behind a lean-operated internal combustion engine in which, upon setting a pre-determined desulphatization temperature, the internal combustion engine is operated in several rich/lean cycles. A reduction of the lambda value to less than 0.985, whereby values in the range of approx. 0.95 are preferred, occurs during the rich cycles, whereby the emission of the stored sulfur in the form of sulfur dioxide is considerably accelerated, while the formation of undesirable hydrogen sulfide, because of its foul smell, is delayed and generally proceeds clearly more slowly. The duration of the reduction is chosen so short that the emission of hydrogen sulfide is no longer traceable, while, due to the cyclical operation, an almost complete desulphatization of the N0x storage catalyst is guaranteed. Preferably, the rich/lean cycle times are 2-10 seconds or 2-6 seconds so that considerably shorter regeneration times than in conventional methods with higher lambda values are attained, which, in turn, is connected with a corresponding fuel-consumption reduction.

\*\*\*\*\*

## DESCRIPTION

The present invention concerns a method for the desulphatization of an N0x storage or N0x storage catalyst mounted behind an internal combustion engine according to the generic terms of claim 1.

N0x storage catalysts are used to store the N0x in lean-operated internal combustion engines. By using today's conventional sulfur-containing fuels, however, stable sulfates also form on the catalytically active surfaces, leading to the slow poisoning of the catalyst thereby gradually reducing its N0x storage capacity. Differently from the lead poisoning in 3-way catalysts, such a sulfate poisoning of an N0x storage catalyst is completely or at least mainly reversible, as long as sufficiently high catalyst temperatures in excess of approx. 550°C and a sufficiently high supply of contaminants with low residual oxygen contents are present.

In practice, however, the desulphatization or de-poisoning in N0x storage catalysts is carried out by setting the appropriate temperature and by reducing the oxygen content, i.e., reduction of the lambda value at periodical intervals. Normally the lambda value is less than 1.05 and preferably even less than 1, i.e., in the engine's lean operating mode, since the desulphatization with higher lambda values would take place with too low a reaction speed, which could be connected with undesirably high desulphatization times.

During the desulphatization of N0x storage catalysts, the deposited sulfur is released mainly in the form of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, whereby small amounts of other sulfurous molecules also form. With a richer exhaust gas, i.e., with the reduction of the lambda value, increasingly less SO<sub>2</sub> and increasingly more H<sub>2</sub>S are generated, whose formation



is undesirable because of its foul smell. In order to reduce such a smell, in the current state-of-the-art, the desulphatization of NO<sub>x</sub> storage catalysts occurs with lambda values greater than approx. 0.98, because then the formation of H<sub>2</sub>S becomes negligible. However, this advantage is connected with desulphurization times as long as before, and thus, in turn, with a correspondingly high fuel consumption.

The task of the present invention is to provide a method, which allows the desulphatization of an NO<sub>x</sub> storage catalyst in the shortest time possible while eliminating the undesired formation of byproducts.

According to the generic terms of claim 1, this objective is accomplished in that the internal combustion engine is operated in several rich/lean cycles with a cyclical reduction of the lambda value to less than 0.98. In order to reduce the hydrogen-sulfide smell, the reduction duration is chosen so short that no perceptible hydrogen-sulfide emission is detected.

This theory according to the invention concerns the knowledge that, with a reduction of the lambda values to less than 0.98, the sulfur stored in the catalyst is initially accelerated and released in the form of a characteristic SO<sub>2</sub> emission peak, while the hydrogen sulfide formation takes place with a certain time delay and generally runs considerably slower and extends over a longer time period than the SO<sub>2</sub> formation.

Hence, in the desulphatization of a toxic NO<sub>x</sub> storage catalyst, upon setting a pre-determined desulphatization temperature, a large portion of the stored sulfur is released by setting a lambda value below 0.98, whereby the undesirable formation of hydrogen sulfide is appropriately prevented by the timely return to the lean operating range. After the end of such a rich/lean cycle, one or several other cycles take place in order to also

reduce the residual sulfur and to regenerate the catalyst up to the desired degree of desulphurization.

This method according to the invention allows us not only to effectively suppress the formation of undesired byproducts, in particular the hydrogen sulfide, but also, despite the use of several regeneration cycles, considerably shorter regeneration times, compared to the current state-of-the-art, are obtained, since the individual cycles, due to the great acceleration of the SO<sub>2</sub> formation with a decreasing lambda value, are correspondingly shortened.

In the method according to the invention, lambda values between 0.88 and 0.985 proved especially advantageous. The range between 0.93 and 0.96 is especially preferred, whereby, in turn, values between 0.945 and 0.955 are especially well suited.

The reduction duration preferably ranges between 0.5 and 30 seconds, where by the range between 1 and 20 seconds, particularly the range between 2 and 10 seconds, is especially advantageous.

The lean times of the rich/lean cycles of this reduction duration or rich times preferably range between 0.5 and 10 seconds, whereby the range between 2 and 6 seconds is especially appropriate.

The selection of the appropriate process parameters, like for instance the rich and lean times, the number of rich/lean cycles, and the lambda values used, mainly involves the precious metals and storage substances, the O<sub>2</sub> storage capacity of the wash coat, the catalyst volume, the spatial velocity, the exhaust-gas composition in the lean and rich modes, the stored sulfur mass, the local distribution of the stored sulfur, and the temperature of the storage catalyst. With regard to a process optimization, it

can be advantageous if the rich/lean times and/or the lambda value in the individual rich/lean cycles are different.

Additional characteristics and advantages of the method according to the invention are obtained not only from the corresponding claims -- individually and/or in combination -- but also from the following detailed description of a preferred implementation example in connection with the respective drawings. Shown are in:

- Figure 1: the  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  formation during the desulphatization of an  $\text{NO}_x$  storage catalyst as a function of the time for  $\lambda = 0.98$ ; and
- Figure 2: an illustration corresponding figure 1 for  $\lambda = 0.95$ .

The desulphatization of an  $\text{NO}_x$  storage catalyst is characterized by the occurrence of a characteristic pronounced  $\text{SO}_2$  emission peak. At the start of the desulphatization, i.e., an initial very steep, almost sudden increase of the  $\text{SO}_2$  formation is observed at time point  $t = 0$ . A greatly pronounced maximum is attained already after a short time, after whose termination the  $\text{SO}_2$  formation at first quickly decreases again, to then gradually approach the value 0, which, in the case depicted in figure 1 of a desulphatization at  $\lambda = 0.98$ , is reached after approx. 110 seconds. As can be seen, practically all the sulfur, stored in the catalyst in the form of sulfur dioxide, is emitted. A hydrogen sulfide formation is practically not detectable, so that no corresponding odor formation during the regeneration of the  $\text{NO}_x$  storage catalyst is to be feared.

Therefore, in such regeneration, after setting a determined desulphurization temperature of more than  $550^\circ\text{C}$ , from the engine's lean-operating range, the lambda value is simply reduced to the given value of 0.98 and maintained at this value until the desired degree of desulphatization, i.e., generally an almost complete desulphurization,

is attained. However in practice, this procedure known from the current state-of-the-art, depending on the desired degree of desulphatization, requires quite a long time of  $\geq 100$  seconds. After the regeneration of the  $\text{NO}_x$  storage catalyst, by simply increasing the lambda value, the original engine's lean operating conditions are restored until the catalyst is re-contaminated by the sulfur contained in the fuel, and a new regeneration is needed in order to maintain the proper function.

As described below, this conventional desulphatization of a sulfur-polluted  $\text{NO}_x$  storage catalyst be considerably accelerated by the method according to the invention, while simultaneously eliminating the undesirable formation of byproducts, which, in turn, is connected with a corresponding fuel-consumption reduction.

As figure 2 shows, an additional reduction of the lambda value to, for instance, 0.95, leads to a noticeable acceleration of the  $\text{SO}_2$  formation, which is displayed in the form of a steep  $\text{SO}_2$  emission peak, which, compared to the emission peak for  $\lambda = 0.98$ , shown in figure 1, is characterized by a steeper increase, a higher maximum, and a considerably faster decrease. The  $\text{SO}_2$  formation is already practically concluded after approx. 30 seconds, while approx. 110 seconds are needed with  $\lambda = 0.98$ . However, on the other hand, differently to figure 1, shortly before the end of the  $\text{SO}_2$  formation, a noticeable hydrogen sulfide formation sets in, which, however, runs clearly more sluggishly than the  $\text{SO}_2$  formation end extends over a longer period after its ending.

At a lambda value of 0.95, the sulfur stored in the catalyst is not only emitted in the form of sulfur dioxide, as for  $\lambda = 0.98$ , but also, to a considerable extent, also in the form of hydrogen sulfide which, in a regeneration of the polluted catalyst

according to the above-mentioned, conventional desulphatization method, during the engine's rich operating range until a desirable degree of desulphurization is attained, would lead to an unacceptable odor generation.

In order to reduce such a foul-odor generation, according to the invention, after setting a predetermined desulphatization temperature, the lambda value is reduced to 0.95 for approx. 1-20 seconds, preferably however, for 2-10 seconds, since then the SO<sub>2</sub> emission is generally ended for the most part, and the hydrogen sulfide formation has not yet started. Finally, in order to suppress the hydrogen sulfide emission, the internal combustion engine is again operated in a lean mode only for approx. 0.5-10 seconds, preferably however for 2-6 seconds, before the lambda value is again reduced to 0.95 for approx. 2-10 seconds, in order to release the residual sulfur in the form of sulfur dioxide still remaining in the catalyst after the first lambda-value reduction, and thus almost completely regenerating the catalyst. After the desulphatization or regeneration of the catalyst, the lambda value is again increased to its initial value and the internal combustion engine again operated in the lean range until the next desulphurization.

Because of the marked acceleration of the SO<sub>2</sub> formation with a decreasing lambda value, the desulphatization process according to the invention, despite at least two rich/lean cycles, compared to the conventional method, while simultaneously suppressing the formation of undesirable byproducts, allows us to achieve considerably lower desulphatization times until a desired degree of decontamination is reached, which, in turn, is connected with a corresponding fuel-consumption reduction. In practical operation, with sulfur flow rates of 2 to 50 g of sulfur between two

desulphurizations, 5 to 50, normally 10 to 20 rich/lean cycles are required for the desulphurization. The goal is to reduce the share of the  $\text{H}_2\text{S}$  emission of the overall sulfur emission from approx. 70% with  $\lambda = 0.95_{\text{const}}$  and 50% with  $\lambda = 0.98_{\text{const}}$  to < 10% and ideally to < 2%.

As already mentioned, the lambda value used to desulphurize a given contaminated  $\text{NO}_x$  storage catalyst, the duration of each rich/lean cycles, and the number of rich/lean cycles needed to attain the desired degree of desulphurization concerns the precious metals and storage substances employed, the  $\text{O}_2$  storage capacity of the wash coat, the catalyst volume, the spatial velocity, the exhaust-gas composition in the lean and rich operating modes, the stored sulfur mass, and the storage temperature. In order to attain an optimal regeneration behavior, the rich and lean times of the individual cycles can be optionally chosen of different lengths, whereby different lambda values could also be set in the individual cycles,

## **PATENT CLAIMS**

1. Method for the desulphurization of an  $\text{NO}_x$  storage catalyst mounted behind a lean-operated internal combustion engine, by setting a predetermined desulphurization temperature, intermittently operating the engine in the rich range and return to normal operating conditions after the desulphurization, characterized in that the intermittent operation of the internal combustion engine in the rich range occurs in the form of several rich/lean cycles with a cyclical reduction of the lambda value to below 0.985, whereby the duration of the reduction is chosen so short that the hydrogen sulfide emission is low.

2. Method as per claim 1, characterized in that the lambda value is set between 0.88 and 0.985.
3. Method as per claim 2, characterized in that the lambda value is set between 0.93 and 0.97.
4. Method as per claim 3, characterized in that the lambda value is set between 0.945 and 0.955.
5. Method as per any one of the above claims, characterized in that the reduction duration is 0.5-30 seconds.
6. Method as per claim 5, characterized in that the reduction duration is 1-20 seconds.
7. Method as per claim 6, characterized in that the reduction duration is 2-10 seconds.
8. Method as per any one of the above claims, characterized in that the lean periods of the rich/lean cycles are 0.5-10 seconds.
9. Method as per claim 8, characterized in that the lean periods of the rich/lean cycles are 2-6 seconds.
10. Method as per any one of the above claims, characterized in that the rich/lean periods and/or the lambda value of the individual rich/lean cycles are chosen to be different.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**